ÜBER DIE

KONDENSATION AROMATISCHER ALDEHYDE MIT α-KETONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED STIRM

AUS STUTTGART.

STUTTGART.

DRUCK VON W. KOHLHAMMER

1906.

ÜBER DIE

KONDENSATION AROMATISCHER ALDEHYDE MIT α-KETONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED STIRM

AUS STUTTGART.

AGAD. LAND. GAT. BIBL.

STUTTGART.

DRUCK VON W. KOHLHAMMER

1906.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren

Professor Dr. Nietzki und **Rupe**

Basel, den 30. November 1905.

Prof. Dr. Karl Von der Mühll
Dekan.

Es sei mir gestattet

Herrn **Prof. Dr. Erlenmeyer**

für die mir bei der Arbeit gewährte Unterstützung durch Rat und Tat meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0074

Einleitung.

Durch die Untersuchungen von Fittig[1]) und Conrad[2]) wurde festgestellt, dass die homologen Fettsäuren mit aromatischen Aldehyden $\alpha\beta$ ungesättigte Säuren ergeben. Als Zwischenprodukte nimmt man bei diesen Kondensationen β-Hydroxysäuren an, z. B.

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

welche dann in zweiter Reaktionsphase unter Wasserverlust in die α-β-ungesättigten Säuren übergehen. Die Richtigkeit dieser Annahme wird ausserordentlich wahrscheinlich gemacht durch die Untersuchungen von Fittig und Schülern über die Kondensation der zweibasischen Bernsteinsäure mit Aldehyden.

Als erstes Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Bernsteinsäure war zu erwarten eine β-Hydroxysäure der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH \cdot COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad\; \cdot \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad\; \cdot \\ \qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

Diese β-Hydroxysäure konnte nun einerseits wie bei der Bildung der Zimtsäure Wasser abspalten unter Bildung einer ungesättigten Säure der Formel:

---

[1]) Ann. 195. 169.
[2]) Ann. 204. 188.

$$C_6H_5 \cdot CH = \underset{\substack{\cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ COOH}}{C} \cdot COOH$$

Die obige Säure ist aber, von der andern Karboxylgruppe aus betrachtet, eine γ-Hydroxysäure. Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass, wenn in der γ-Stellung zur Karboxylgruppe sich eine Hydroxylgruppe befindet, sehr leicht eine Wasserabspaltung unter Bildung eines inneren Esters, eines sogenannten Laktons, stattfindet.

Die Untersuchungen von Fittig lehrten nun, dass bei der Kondensation von Aldehyden mit der Bernsteinsäure nicht Wasserabspaltung unter Äthylenbindung stattfindet, dass vielmehr die andere Karboxylgruppe mit der in γ-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe unter Bildung eines Laktonrings reagiert:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot \underset{\substack{\cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ COOH}}{CH} \cdot COOH \quad - H_2O = \quad C_6H_5 \cdot \underset{\substack{| \\ O \\ \diagdown \\ CO}}{CH} - \underset{\substack{| \\ CH_2 \\ \diagup}}{CH} \cdot COOH$$

Die entstehenden Laktonsäuren wurden als Parakonsäuren bezeichnet.

Ihre Entstehung zeigt deutlich, dass bei der Kondensation von Aldehyden mit der Bernsteinsäure in erster Linie eine Hydroxysäure entsteht, und man kann daher annehmen, dass auch bei der Bildung der α-β-ungesättigten Säuren bei der Kondensation von Aldehyden mit den homologen Fettsäuren in erster Linie solche β-Hydroxysäuren gebildet werden.

Ähnlich, wie die homologen Fettsäuren sich mit Aldehyden zu β-γ-ungesättigten Säuren verbinden, gelingt es auch, die homologen aliphatischen Ketone mit Aldehyden zu ungesättigten Ketonen zu kondensieren. Nur gelingt hier die Kondensation sehr viel leichter und bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während bei der Kondensation der homologen Fettsäuren lange Zeit erhitzt werden muss.

Zwischen den homologen Fettsäuren und den Ketonen stehen nun die α-Ketonsäuren:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$$

So kann die einfachste α-Ketonsäure, die Brenztraubensäure, sowohl als an der α-CH_2gruppe oxydierte Propionsäure als auch als ein an der Methylgruppe oxydiertes Aceton betrachtet werden.

Theoretisch ist nun die Frage nach der Kondensation der α-Ketonsäuren von grossem Interesse.

Als erstes Kondensationsprodukt ist auch hier ein Aldolkondensationsprodukt zu erwarten von der Formel:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \cdot CO \cdot COOH$$

In diesem Kondensationsprodukt steht wie bei den Kondensationsprodukten der Bernsteinsäure eine Hydroxylgruppe in γ-Stellung zur Karboxylgruppe, und es liegen somit zweierlei Möglichkeiten für die Wasserabspaltung vor, einmal unter Bildung einer β-γ-ungesättigten α-Ketonsäure, das andere Mal unter Bildung von einem α-Oxolakton: zwei Möglichkeiten, die durch die folgenden Formeln illustriert werden:

I. $$C_6H_5 \cdot CH = \underset{\displaystyle R}{\underset{\cdot}{C}} \cdot CO \cdot COOH$$

II. $$C_6H_3 \cdot \overset{\displaystyle R}{\overset{\cdot}{CH}} - CH$$
$$\qquad\qquad\quad | \qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad O \qquad CO$$
$$\qquad\qquad\quad \diagdown \quad \diagup$$
$$\qquad\qquad\quad\ CO$$

Die ersten Erfahrungen auf diesem Gebiet wurden von Claisen[1]) und Claparède, sowie von Baeyer[2]) und Drewsen gemacht.

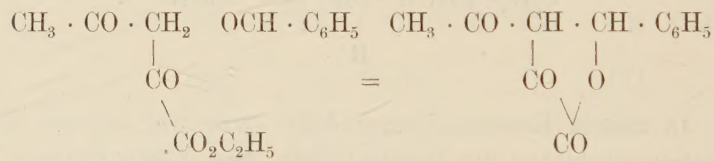
Die ersten beiden der genannten Forscher fanden, dass bei der Kondensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd durch konzentrierte Salzsäure eine β-γ-ungesättigte α-Ketonsäure entsteht, die sogenannte Cinnamylameisensäure:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot COOH$$

Zu demselben Resultat kamen Baeyer und Drewsen bei der Kondensation von O-Nitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure.

In diesen Fällen entsprechen also die gebildeten Kondensationsprodukte der Formel I.

Später zeigte Claisen[3]), dass bei der Kondensation von Benzaldehyd und Acetonoxalester, entsprechend der Formel II, die Bildung eines Laktonrings stattfindet.



Kurze Zeit darauf liess[4]) W. Wislicenus auf ein Gemisch von Oxalessigester und Benzaldehyd gasförmige Salzsäure einwirken und erhielt dabei eine feste Substanz von sauren Eigenschaften und der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{12}O_5$$

Die sauren Eigenschaften des Körpers veranlassten W. Wislicenus, demselben zuerst eine der beiden folgenden Formeln zuzuschreiben:

---

[1]) Ber. 14. 2472 b.
[2]) Ber. 15. 2856.
[3]) Ber. 24. 1. 111.
[4]) Ber. 25. 3448.
26. 2. 2144.

$$\begin{array}{ll} COOH & COOC_6H_5 \\ \cdot & \cdot \\ C = CH \cdot C_6H_5 & C = CH \cdot C_6H_5 \\ \cdot & \cdot \\ CO & CO \\ \cdot & \cdot \\ COOC_6H_5 & COOH \end{array}$$

bis er später, von Claisen aufmerksam gemacht, dem Körper die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot CO_2C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad O \qquad CO \\ \qquad\qquad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad\quad CO \end{array}$$

gab.

Aus diesen Beispielen folgt also, dass sich die α-Ketonsäuren bei der Kondensation mit Aldehyden verschieden verhalten. Die einen geben ungesättigte Verbindungen, während die andern α-Oxolaktone liefern.

Ein sehr reichhaltiges Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiete wurde in den letzten Jahren von Erlenmeyer jun. und Schülern gesammelt.

Bei der Darstellung der Phenylbrenztraubensäure aus Phenylcyanbrenztraubensäureester durch Kochen mit Schwefelsäure beobachtete Erlenmeyer jun. und Knight[1]) einen Körper, welcher nach seinen Eigenschaften identisch sein musste mit einem früher von Plöchl[2]) beobachteten Produkt, welches nach diesem Forscher ein polymeres Phenyläthylenoxyd vorstellen sollte. Die Identität beider Körper liess sich leicht durch Vergleich feststellen.

Weiter zeigten Erlenmeyer und Knight, dass der Körper wie die Phenylbrenztraubensäure in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Grünfärbung gibt, die aber eine andere Nuance zeigt wie die Grünfärbung der Phenylbrenztraubensäure.

---

[1]) Ber. 27. 2. 2222.

[2]) Ber. 16. 2. 2815.

Ferner fanden dieselben, dass der Körper schwach saure Eigenschaften besitzt und ein sehr schwer lösliches Natriumsalz gibt, und endlich, dass beim Kochen des Körpers mit konzentrierter Natronlauge der Geruch des Phenyläthylaldehyds auftritt, alles Beobachtungen, die Plöchl entgangen waren.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{17}H_{14}O_3$$

Für einen so zusammengesetzten Körper können nur die beiden folgenden Konstitutionsformeln in Betracht kommen:

I. C_6H_5
$C = CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
CO
$COOH$

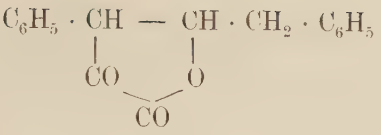
II. C_6H_5
$CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
$CO \quad O$
CO

Auf Grund der Eisenchloridreaktion und der schwach sauren Natur des Körpers entschieden sich Erlenmeyer und Knight für die Formel II, die in der Folge durch eine Reihe von Untersuchungen über allen Zweifel erhoben wurde.

Die Entstehung dieses Laktons aus der Phenylbrenztraubensäure ist in der folgenden Weise aufzufassen. Unter Aldolkondensation greifen 2 Moleküle der Ketonsäure ineinander unter Bildung von

C_6H_5
$C_6H_5 \quad CH_2$
$CH \cdot COH \cdot COOH$
CO
$COOH$

Sodann schliesst sich unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung der Laktonring:



Durch die weiteren Untersuchungen von Erlenmeyer und Schülern wurde gezeigt, dass auch die aromatischen Aldehyde durch rauchende Salzsäure mit der Phenylbrenztraubensäure zu α-Oxolaktonen zusammentreten.

Diese Reaktionsweise der Phenylbrenztraubensäure ist um so auffallender, als, wie oben gezeigt wurde, die Brenztraubensäure unter den gleichen Bedingungen die β-γ-ungesättigten α-Ketonsäuren liefert.

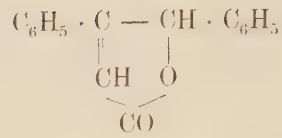
Die α-Oxolaktone verdienen bereits durch ihr chemisches Verhalten als Säuren ein besonderes Interesse, welches aber noch wesentlich gesteigert wird durch die Untersuchung ihrer Reduktionsprodukte.

W. Wislicenus[1]) hat als erster seinen oben erwähnten Ketophenylparakonsäureester der Reduktion unterworfen, aber ohne weitere Versuche mit dem so entstehenden Hydroxyphenylparakonsäureester anzustellen.

Die zweite Reduktion eines α-Oxolaktons geschah durch Erlenmeyer und Lux[2]). Dieselben unterwarfen das α-Oxodiphenylbutyrolakton der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und weiterhin mit Natriumamalgam.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig beobachteten dieselben die Bildung einer Säure $C_{16}H_{14}O_3$ neben dem von Klingemann zuerst aus der Desylessigsäure erhaltenen Diphenylkrotonlakton, dem nach den neuesten Untersuchungen von Thiele[3]) die Formel:

[1]) Ber. 26. 2. 2144.
[2]) Ber. 31. 2. 2218.
[3]) Ann. 319. 155.



zukommt, und Desylessigsäure.

Der eben erwähnten Säure der Formel $C_{16}H_{14}O_3$ kommt nach den Untersuchungen des Herrn Arbenz[1]) im hiesigen Institut die Formel:

$$C_6H_5 \cdot CH = C \cdot CHOH \cdot COOH$$
$$\cdot$$
$$C_6H_5$$

zu.

Bei der Reduktion des α-Oxolaktons mit Natriumamalgam aber erhielten Erlenmeyer und Lux zwei stereoisomere α-Hydroxylaktone.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen hatten[2]) Fittig und Ginsberg beobachtet, dass die aus dem Cyanhydrin des Zimtaldehyds durch Verseifung mit ätherischer Salzsäure in der Kälte gebildete Phenyl-α-Oxyisokrotonsäure:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHOH \cdot COOH$$

beim Kochen mit Salzsäure in die Benzoylpropionsäure übergeht.

Erlenmeyer und Lux versuchten nun auf Grund dieser Beobachtungen auch die beiden α-Hydroxylaktone durch Salzsäure in die zugehörige γ-Ketonsäure, die Desylessigsäure, zu verwandeln, ausgehend von der Annahme, dass die Umwandlung der Phenyl-α-Oxykrotonsäure in Benzoylpropionsäure über das α-Hydroxylakton erfolge.

Es gelang ihnen tatsächlich, durch Kochen mit Salzsäure die beiden Hydroxylaktone zuerst in das α-β-Diphenylkrotonlakton und dieses wieder in die Desylessigsäure zu verwandeln.

Auch die obige Säure liess sich durch Kochen mit verdünnter HCl sowohl in das Diphenylkrotonlakton als in Desylessigsäure verwandeln.

---

[1]) Ber. 36. 1. 916.

[2]) Ann. 299. 11.

Nach diesem Verhalten der Hydroxylaktone und der bei der Zinkstaubreduktion entstehenden Säure schien es möglich, dass die Hydroxylaktone in irgendwelchem genetischen Zusammenhang stünden mit der β-γ-ungesättigten α-Hydroxysäure, derart, dass aus zuerst entstandenem Hydroxylakton die ungesättigte Säure sich bildete, oder aber dass die ungesättigte Säure bei ihrem Übergang in die γ-Ketonsäure zuerst in das Hydroxylakton verwandelt würde.

Die Untersuchungen lehrten aber, dass zwischen beiden Körperklassen kein genetischer Zusammenhang besteht, und führten Erlenmeyer zu der Ansicht, dass bei der Zinkstaubreduktion nicht das α-Oxolakton als solches der Reduktion unterliegt, sondern dass vor der Reduktion eine Umwandlung des α-Oxolaktons in die isomere Säure:

$$C_6H_5 \cdot CH = C \cdot CO \cdot COOH$$
$$\cdot$$
$$C_6H_5$$

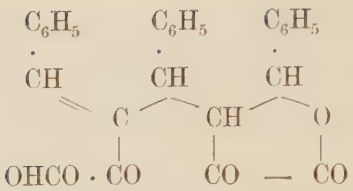
stattfindet, welche dann am Karbonyl Wasserstoff aufnimmt unter Bildung der Säure:

$$C_6H_5 \cdot CH = C \cdot CHOH \cdot COOH$$
$$\cdot$$
$$C_6H_5$$

Um diese Möglichkeit zu prüfen, zog Erlenmeyer die aus der Brenztraubensäure entstehenden -β-γungesättigten α-Ketonsäuren in den Kreis der Untersuchung. Gleichzeitig sollte untersucht werden, ob bei der Kondensation der Brenztraubensäure mit Aldehyden nicht nebenher auch α-Oxolaktone gebildet würden.

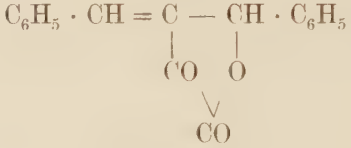
Wie die Untersuchungen von Erlenmeyer lehrten, gelingt es, aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure ausser der Cinnamylameisensäure tatsächlich zwei Körper zu fassen, welche den α-Oxolaktonring enthalten.

Der eine Körper, der bei allen Kondensationen entsteht, hat die Formel:



während der andere, in herrlichen gelben Prismen kristallisierend, in bester Ausbeute entsteht bei der Kondensation von zwei Molekülen Benzaldehyd und einem Molekül Brenztraubensäure.

Ihm kommt die Formel:

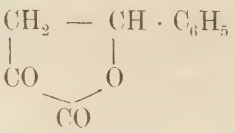


zu.

Weniger einladend erschien die erste Aufgabe, die Cinnamylameisensäure, welche nach der Beschreibung von Claisen ein gelbes Öl vorstellt und aller Wahrscheinlichkeit nach nie ganz rein zu gewinnen war, zu reduzieren.

Von Herrn Prof. Erlenmeyer erhielt ich nun den Auftrag, nach der Vorschrift von Claisen und Claparède die Cinnamylameisensäure darzustellen, so viel wie möglich zu reinigen und sodann auf ihr Verhalten bei der Reduktion zu untersuchen.

Ausgehend von der Meinung, die Cinnamylameisensäure müsse eine feste Substanz sein, prüfte ich zuerst die Annahme, dass die ölige Säure ein Gemisch von Säure und einem Lakton der Formel:



darstelle.

Die Untersuchung lehrte aber, dass diese Annahme nicht richtig ist, da das gesamte Öl sich mit grösster Leichtigkeit in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung löst.

Eine Reinigung durch Destillation im Vakuum misslang, da sich die Säure zersetzte unter Bildung von Benzoesäure. Es blieb also nur die Möglichkeit, die Säure durch Ausfällung aus einem Salz zu reinigen. Bei der Verfolgung dieser Methode beobachtete ich beim Ansäuern einer Lösung der Säure in überschüssiger Soda, welche längere Zeit gestanden war, dass das zuerst abgeschiedene Öl allmählich zum grössten Teil sich in hellgelb gefärbte Blättchen verwandelte.

Die Untersuchung dieser Säure zeigte, dass sich dieselbe beim Kochen mit Natronlauge zersetzte unter Abspaltung von Benzaldehyd. Eine Analyse der lufttrockenen Substanz stimmte sehr gut auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_4$.

Auf Grund ihrer Entstehung war also zu entscheiden zwischen den beiden Formeln:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$$

und

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot COOH + H_2O$$

Gegen die erste Formel sprach vor allem die gelbe Farbe der Säure. Ferner war es sehr unwahrscheinlich, dass eine γ-Hydroxysäure, ohne in ein Lakton überzugehen, so beständig sein sollte. Beim Trocknen der Substanz im Vakuum über H_2SO_4 wurde dann auch genau der für ein Molekül Wasser berechnete Gewichtsverlust gefunden, womit die zweite Formel erwiesen erscheint.

Die Ausbeute an fester Säure war aber so gering, dass an eine ausgedehnte Untersuchung derselben vorläufig nicht zu denken war. Die nächste Aufgabe bestand also darin, eine ergiebige Methode zur Darstellung der Säure zu finden.

Da eine Reihe von Beobachtungen darauf hinzudeuten schien, dass sich die Blättchen aus der obigen Säure durch die Wirkung des Alkalis gebildet hatten, so wurde versucht,

die Brenztraubensäure durch Natronhydrat mit Benzaldehyd zu kondensieren.

Diese Methode hatte den gewünschten Erfolg und bietet den Vorteil, dass bei der Kondensation das schwer lösliche Natriumsalz der Cinnamylameisensäure abgeschieden wird. Es gelingt auf diesem Wege, an einem Tag beliebige Mengen des Natriumsalzes zu erhalten.

Nach dem Absaugen wurde dasselbe auf Tontellern getrocknet und sodann in kaltem Wasser gelöst. Die Lösung gibt nach der Filtration auf Zusatz von Salzsäure zuerst eine ölige Abscheidung, die sich aber sehr bald, besonders wenn man die Wände mit einem Glasstab reibt, in glänzende, leicht gelb gefärbte Blättchen verwandelt.

Es war nun noch zu entscheiden, ob in der öligen Säure vielleicht eine stereoisomere Form der Cinnamylameisensäure vorliege.

Es wurde dies jedoch durch Darstellung desselben Oxims aus beiden Säuren, fest und ölig, verneinend entschieden.

Das Oxim entspricht der Säure ohne Kristallwasser.

Das Entstehen der Kristalle aus dem Öl kann man nun vielleicht durch Aufnahme von Kristallwasser unter dem Einfluss des Alkalis erklären.

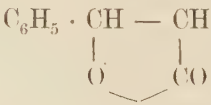
Zur weiteren Charakterisierung der Säure:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot COOH$$

wurde das Dibromid

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot COOH$$

und das Monobromlakton



und endlich das Hydrazon

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot \underset{\underset{N \cdot NHC_6H_5}{|}}{C} \cdot COOH$$

dargestellt.

Sodann wurde zur Reduktion geschritten. Am besten benutzt man dazu die klar filtrierte Lösung des Natriumsalzes und trägt in dieselbe unter Einleiten von Kohlensäure etwa das Zweifache der berechneten Menge Natriumamalgam ein.

Im Laufe einiger Stunden erscheint die anfangs gelb gefärbte Lösung farblos. Man erkennt hieran das Ende der Reduktion. Nach dem Abgiessen vom Quecksilber gibt die Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine zuerst ölige, bald fest werdende farblose kristallinische Ausscheidung. Dieselbe wurde durch Kristallisation aus Wasser in schönen flachen Nadeln erhalten, welche bei 137° schmolzen und danach wohl mit der von Fittig und Ginsberg zuerst dargestellten Phenyl-α-Oxyisokrotonsäure identisch sein dürften.

Zur Identifizierung wurde die Säure mit verdünnter HCl gekocht. Bereits nach kurzer Zeit war die Säure in Benzoylpropionsäure übergeführt, deren Identität durch Schmelzpunkt und Mischprobe erhärtet wurde.

Zum Überfluss stellte ich noch das von Fittig beschriebene Dibromid und das Bromlakton der Phenyl-α-Oxyisokrotnosäure dar und fand vollständige Übereinstimmung mit den Angaben von Fittig.

Es tritt also hier der merkwürdige Fall ein, dass in der Gruppe:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO$$

das Karbonyl allein reduziert wird.

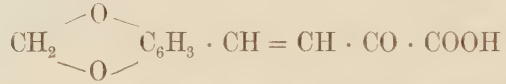
Aus dem Filtrat des Natriumsalzes der Cinnamylameisensäure liessen sich durch Salzsäurezusatz noch zwei weitere Körper abscheiden, die im hiesigen Institut weiter untersucht werden.

Es war nun sehr wahrscheinlich, dass sich auch die anderen aromatischen Aldehyde in derselben Weise mit Brenz-

traubensäure kondensieren liessen, und dass die so zu erwartenden β-γ-ungesättigten α-Ketonsäuren derselben Umwandlungen fähig seien wie die Cinnamylameisensäure.

Einige Versuche bestätigten die Annahme, dass man auf diesem Wege die substituierten Cinnamylameisensäuren erhalten kann.

Zur näheren Untersuchung wählte ich die Kondensation von Piperonal mit Brenztraubensäure, die bereits früher von Scholtz[1]) durch Kondensation mit Hilfe von Eisessig ausgeführt worden war. Ich habe die Untersuchungen von Scholtz nicht nachgeprüft, habe aber so grosse Unterschiede gefunden zwischen der von Scholtz beschriebenen Säure der Formel:

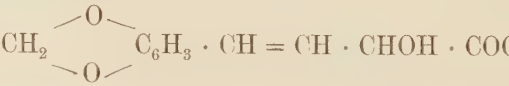


und ihrem Hydrazon von der von mir durch Kondensation mit Natronlauge erhaltenen Säure derselben Formel, dass es wohl gerechtfertigt erscheint, die beiden Säuren als isomer anzusprechen.

Meine Untersuchung ergab die folgenden Resultate:

Bei der Kondensation von Piperonal mit Brenztraubensäure wird in guter Ausbeute das Natriumsalz der Methylendioxycinnamylameisensäure erhalten. Die daraus abgeschiedene Säure wurde durch die Darstellung des Hydrazons genauer charakterisiert.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird zuerst die Säure:



gebildet, die sich durch Kochen mit Salzsäure leicht in die γ-Ketonsäure:

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

umlagern lässt.

[1]) B. B. 28. 1. 1187.

Bei weiterer Reduktion der β-γ-ungesättigten α-Hydroxysäure wird, wie bei der Phenyl-α-Oxyisokrotonsäure, zuerst die OHGruppe eliminiert unter Bildung der Säure:

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass man wohl allgemein von den β-γ-ungesättigten α-Ketonsäuren durch Reduktion zu den durch ihre Umlagerungsfähigkeit so interessanten β-γ-ungesättigten α-Hydroxysäuren gelangen kann.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Cinnamylameisensäure durch Kondensation von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure durch Salzsäure.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot COOH$$

Ich hielt mich zuerst genau an die von Claisen und Claparède gegebene Vorschrift und verfuhr folgendermassen:

In einem kleinen Erlenmeyerkolben wurden 4,4 g Brenztraubensäure und 5,3 g Benzaldehyd gemischt und dann bis zur Sättigung Salzsäure eingeleitet, was ungefähr eine Viertelstunde in Anspruch nimmt. Die Mischung färbt sich hierbei bald rot und erwärmt sich ziemlich stark, weshalb gekühlt wurde. Nach mehrtägigem Stehen stellt der Inhalt des Kolbens ein sehr zähflüssiges dunkelrotes Öl dar.

Zur weiteren Verarbeitung wurde das Öl mit einer konzentrierten Sodalösung behandelt. Dabei tritt zuerst fast vollständige Lösung ein, nach einiger Zeit aber setzt sich ein gelatinöser Niederschlag ab, welcher nach den Untersuchungen von Erlenmeyer jun. das Natriumsalz einer α-Oxolaktonkarbonsäure darstellt. Derselbe wurde abfiltriert und aus dem Filtrat die Cinnamylameisensäure als ein klares hellgelbes Öl ausgefällt.

Da im Vergleich mit der Zimtsäure der ölige Zustand des grösseren Moleküls der Cinnamylameisensäure auffallend erschien, so lag es nahe, in dem Öl ein Gemisch zu vermuten,

etwa von Cinnamylameisensäure und einem α-Oxo-γ-Phenylbutyrolakton. Wenn dem so war, so konnte man erwarten, dass sich die beiden Körper Soda gegenüber verschieden verhalten würden, etwa derart, dass die Säure leicht und zuerst in Lösung ginge unter CO_2-Entwicklung, während das Lakton unlöslich oder doch schwerer löslich wäre. Der Versuch ergab jedoch, dass die ganze Menge des Öls ohne Unterschied unter CO_2-Entwicklung glatt in Lösung ging.

Bei diesen Versuchen, eine Trennung durch Soda zu bewerkstelligen, war eine Lösung der Säure in überschüssiger Soda mehrere Tage stehen geblieben. Als dann mit Salzsäure angesäuert wurde, fiel wohl zuerst wieder das gelbe Öl aus, jedoch verwandelte sich dieses bald zum grössten Teil in schön glänzende, schwach gelb gefärbte Blättchen. Dieselben wurden von unverwandeltem Öl und der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und auf Ton getrocknet. Nach dem Trocknen trat die gelbe Farbe sehr viel intensiver hervor. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag bei 53°—54°. Ihre wässerige Lösung reagierte stark sauer. Die Analyse ergab:

0.1625 gaben 0.3700 CO_2 0.0763 H_2O

ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	gef.
C = 61.85	62.09
H = 5.15	5.22

Die Säure ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Ligroin schwer. Aus Benzol kann sie in sehr grossen Kristallen erhalten werden, doch wird sie am bequemsten aus Wasser umkristallisiert.

Beim Kochen mit Natronlauge wird sie zersetzt unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Auf Grund der Analyse ist der Körper $C_{10}H_{10}O_4$ entstanden nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot COOH = C_{10}H_{10}O_4$$

Danach konnte man den Körper als ein Aldolkondensationsprodukt der folgenden Formel:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$$

auffassen.

Gegen diese Auffassung spricht vor allem die Tatsache, dass γ-Hydroxysäuren in freiem Zustand nicht so beständig sind wie die hier vorliegende Säure, weiter die gelbe Farbe der Säure, welche wohl vereinbar ist mit dem Vorhandensein der Gruppe $C_6H_5 . CH = CH . CO$, welche sich auch in dem gelb gefärbten Benzalaceton und Dibenzalaceton vorfindet, nicht dagegen mit der obigen Konstitution.

Neben der obigen Auffassung war aber die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass die Säure $C_{10}H_{10}O_4$ nichts anderes vorstellt als eine Kristallwasserverbindung einer Cinnamylameisensäure von der Formel:

$$C_{10}H_8O_3 + H_2O$$

Zur Prüfung dieser Möglichkeit wurde die Substanz im Vakuum getrocknet und verlor dabei die für ein Molekül H_2O berechnete Gewichtsmenge.

lufttrockene Substanz	0.6270
Verlust	0.0594

ber.	gef.
9.27	9.47

Ein vorläufiger Versuch, Brom zu addieren, ergab, dass die Säure Bromlösung entfärbt und danach eine Doppelbindung enthält.

Auf Grund dieser Versuche erscheint die Formel der Säure

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot COOH$$

bewiesen.

Darstellung der festen Cinnamylameisensäure durch Kondensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure durch Natronlauge.

Da es nicht gelang, auf dem oben beschriebenen Wege eine konstante und befriedigende Ausbeute an fester Cinnamylameisensäure zu erhalten, so wurde versucht, die Brenztraubensäure mit Benzaldehyd durch Natronlauge zu kondensieren, eine Methode, welche um so mehr Aussicht auf Erfolg versprach, als man auf Grund der bisherigen Beobachtungen annehmen musste, dass die feste Cinnamylameisensäure durch die Wirkung des Alkalis aus dem Öl entstanden war.

Die Kondensation wurde in folgender Weise vorgenommen:

4,4 g Brenztraubensäure und 5,3 g Benzaldehyd wurden in einem kleinen Erlenmeyerkolben unter Kühlung mit einer Lösung von 3 g Natronhydrat in 30 ccm Wasser portionenweise versetzt. Es ist nötig, fortwährend tüchtig umzuschütteln, um eine möglichst gleichmässige Verteilung des Benzaldehyds in der Flüssigkeit zu erreichen. Beim Zusetzen der Natronlauge wird von einem bestimmten Moment an die Lösung gelb; gleichzeitig scheinen die Öltröpfchen halbfeste Konsistenz anzunehmen und ballen sich zusammen. An den Wänden des Gefässes beginnt eine kristallinische Ausscheidung, die sich alsbald durch die ganze Flüssigkeit fortsetzt, und nach Ablauf von ca. 5 Minuten ist der ganze Kolbeninhalt erstarrt.

Das gebildete Kondensationsprodukt wird auf der Saugpumpe scharf abgesaugt und auf Tontellern getrocknet. Die getrocknete Substanz hinterlässt beim Verbrennen auf dem Platinblech einen erheblichen alkalisch reagierenden Rückstand und stellt somit ein Natriumsalz vor. In Wasser ist dasselbe mit schwach gelber Farbe löslich. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure entsteht zuerst eine ölige Trübung, die sehr bald einer Kristallisation schöner hellgelber Blättchen Platz macht. Die Abscheidung wird durch Reiben mit einem Glasstab an den Wänden beschleunigt. Die Kristalle wurden abfiltriert, auf Ton getrocknet und zeigten dann ebenso, wie die durch salz-

saure Kondensation gewonnenen, die auffallende Zunahme der Gelbfärbung beim Trocknen. Der Schmelzpunkt lag bei 54°.

Die Identität mit der durch salzsaure Kondensation gewonnenen festen Säure ergibt sich aus folgender Analyse der kristallwasserhaltigen Substanz.

0.1548 gaben 0.3494 CO_2 0.0732 H_2O

ber. für $C_{10}H_8O_3 + H_2O$	gef.
C = 61.85	61.55
H = 5.15	5.23

Die lufttrockene Substanz wurde dann im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie zeigte dann den Schmelzpunkt 72°.

Zwei Analysen derselben geben folgende Werte:

0.1852 gaben 0.4552 CO_2 0.0797 H_2O
0.1848 „ 0.4578 CO_2 0.0801 H_2O

ber. für $C_{10}H_8O_3$	gef.	
C = 68.18	67.03	67.56
H = 4.54	4.78	4.82

Ganz übereinstimmende Werte konnten nicht erhalten werden, da die Substanz so hygroskopisch ist, dass sie während des Abwägens an Gewicht zunimmt.

Nachdem durch das obenerwähnte Verhalten des durch die saure Kondensation erhaltenen Öls das Vorhandensein eines Laktons unwahrscheinlich gemacht war, blieb noch zu untersuchen, ob eine stereoisomere Säure vorläge.

Der Nachweis, dass keine Isomerie vorliegt, wurde durch die Darstellung desselben Oxims aus der festen und der öligen Säure erbracht.

Vorher wurde versucht, die ölige Säure durch Destillation im Vakuum bei 11 mm zu reinigen. Es trat aber Zersetzung unter Bildung von Benzoesäure ein. Ebenso bei der festen Säure.

Darstellung des Oxims der festen und der öligen Cinnamylameisensäure.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C(=NOH) \cdot COOH$$

19,6 g Cinnamylameisensäure in alkoholischer Lösung werden mit 6,95 g Hydroxylaminchlorhydrat und 9,8 g Kaliumacetat in wässeriger Lösung zusammengegeben. Die Lösung ist anfangs gelb, entfärbt sich aber bei der festen Säure bald unter Abscheidung eines reichlichen weissen Niederschlags. Bei der öligen Säure fällt direkt nur wenig aus und die Hauptmenge des Reaktionsprodukts muss durch Eindampfen auf dem Wasserbad gewonnen werden, wobei sich viel Schmiere abscheidet. Die Niederschläge, besonders der aus der öligen Säure, werden durch Auswaschen mit Alkohol, Lösen in Soda und nachheriges Ausfällen mit Salzsäure gereinigt und dann aus Wasser mit etwas Alkohol umkristallisiert. Es werden beidemal schöne weisse Nadeln vom F.P. 162° erhalten.

Der Körper ist in Wasser schwer, in Äther und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Oxim der festen Säure: **0.1541** gr gaben **9.53** cm^3 22°761 mm
„ „ öligen „ : **0.1519** „ „ **9.79** „ 25°760 „

ber. für $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C(=NOH) \cdot COOH$ ($C_{10}H_9O_3N$)

	theor.	gef. fest	gef. ölig
N =	7.33 %	7.07	7.29

Darstellung des Phenylhydrazons.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot \underset{\underset{\displaystyle N \cdot NHC_6H_5}{\|}}{C} \cdot COOH$$

Zur weiteren Charakterisierung der Cinnamylameisensäure wurde das Hydrazon dargestellt.

Zu der Lösung des Natriumsalzes wurde Phenylhydrazin, in überschüssiger Essigsäure gelöst, unter Umschütteln hinzugegeben. Dabei schied sich ein gelber Niederschlag ab, der sich bald rot färbte. Als derselbe sich nicht mehr vermehrte, wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Nach dem Trocknen stellt die Substanz ein rotbraunes Pulver vor, das, aus Benzol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 165^0 zeigt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1811 gaben 0.4792 CO_2 0.0871 H_2O

ber. für $C_{16}H_{14}O_2N_2$	gef.
C = 72.19	72.17
H = 5.26	5.34

wonach der Körper das Phenylhydrazon obiger Formel vorstellt.

In Alkohol und Äther ist das Hydrazon leicht löslich, in Benzol ziemlich leicht, in Wasser und Ligroin ist es unlöslich.

Darstellung des Dibromids der Cinnamylameisensäure.

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot COOH$$

Weiterhin wurde das Dibromid der Säure dargestellt. Die Substanz wurde zu diesem Zweck in Chloroform gelöst in einem Erlenmeyerkolben, welcher mit doppelt durchbohrtem Kork, Chlorkalziumrohr und Tropftrichter versehen war. Unter Kühlung wurde dann die berechnete Menge, in Chloroform gelöstes Brom, tropfenweise zugegeben, wobei jeder Tropfen beim Um-

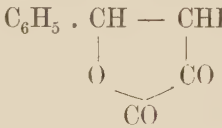
schütteln sofort entfärbt wurde. Die Lösung wurde hierauf in einer flachen Schale im Vakuumexsikkator verdunstet und hinterliess einen Kristallbrei von braun gefärbten Nädelchen. Durch rasches Ausfällen aus Chloroformlösung mit Ligroin wurde ein weisses mikrokristallines Pulver vom Zersetzungspunkt 142° erhalten. Das Dibromid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform in der Kälte, schwer löslich in Ligroin.

Da die Substanz leicht Bromwasserstoff abspaltet, ergab die Analyse etwas zu hohe Werte:

0.1811 gaben 0.2431 CO_2 0.0433 H_2O

ber. für $C_{10}H_8O_3Br_2$	gef.
C = 35.71	36.61
H = 2.38	2.65

Darstellung des Monobromlaktons.



Wird das Dibromid mit Wasser gekocht, so findet vollständige Lösung statt und aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich nach einigem Stehen farblose Nadeln ab, welche bei 86° schmelzen und bei der Analyse folgende Werte gaben:

0.0819 gaben 0.1426 CO_2 0.0221 H_2O

ber. für $C_{10}H_7O_3Br$	gef.
C = 47.06	47.49
H = 2.74	2.99

Der Körper stellt somit das Bromlakton obenstehender Formel vor.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform schon in der Kälte.

Reduktion der Cinnamylameisensäure.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHOH \cdot COOH$$

Die Reduktion der Cinnamylameisensäure wurde in folgender Weise vorgenommen. In einen Filtrierstutzen wurde eine möglichst konzentrierte Lösung des Natriumsalzes gebracht. Dasselbe muss vorher gut getrocknet und nach der Lösung durch Filtration von Verunreinigungen befreit werden. Die so vorbereitete Lösung ist schwach gelb gefärbt. Man versetzt nun mit der doppelten Menge des für 2 H-Atome berechneten 3proz. Natriumamalgams in kleinen Portionen unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure, so dass die Lösung immer schwach alkalisch bleibt. Nach etwa 2stündiger Reduktion ist die Lösung farblos geworden. Beim Ansäuern derselben mit verdünnter Salzsäure erhält man zuerst eine Trübung, welche sich bald in eine kristallinische Ausscheidung verwandelt. Je konzentrierter man die Lösung genommen hatte, desto mehr reduzierte Säure scheidet sich so direkt in kristallinischem Zustand ab. Der Niederschlag wird nach dem Absaugen auf Ton getrocknet, eventuell durch Ausfällen aus Chloroformlösung mit Ligroin gereinigt und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält so flache farblose Nädelchen, welche wie die Fittigsche Phenyl-α-oxyisokrotonsäure den Schmelzpunkt 137° zeigen.

Es bleibt aber immer ein bedeutender Rest in Lösung, zu dessen Gewinnung die Mutterlauge mit Äther erschöpft wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbtes Öl. Dasselbe wurde ins Vakuum über H_2SO_4 gebracht, wo es nach kurzer Zeit vollständig fest wurde. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurde ein mikrokristallines Pulver erhalten, das gleichfalls bei 137° schmolz.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0.1469 gaben 0.3639 CO_2 0.0755 H_2O
0.1871 „ 0.4635 CO_2 0.0977 H_2O

ber. für $C_{10}H_{10}O_3$		gef.
C = 67.41	67.56	67.56
H = 5.62	5.71	5.80

Dieselben stimmen also auf die Formel der Phenyl-α-Oxyisokrotonsäure, und auf Grund des gleichen Schmelzpunkts ist an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich, nach Fittig in Äther schwer. In Benzol und Chloroform ist sie ziemlich schwer löslich, während Fittig angibt, dass sie in letzterem unlöslich sei.

Zur weiteren Identifizierung der Säure mit der Fittigschen Phenyl-α-Oxyisokrotonsäure wurde die Umlagerung in die Benzoylpropionsäure und die Addition von Brom ausgeführt.

Umlagerung der Phenyl-α-Oxyisokrotonsäure.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

Nach der Angabe von Fittig wurde die Substanz mit 7 % Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, worauf sich beim Erkalten der Flüssigkeit die charakteristischen Kristalle der Benzoylpropionsäure abschieden. Dieselben zeigten denn auch den Schmelzpunkt 116°. Eine Mischprobe mit Benzoylpropionsäure, welche aus Bernsteinsäureanhydrid und Benzol dargestellt worden war, ergab keine Depression.

Darstellung des Dibromids der Phenyl-α-Oxyisokrotonsäure.

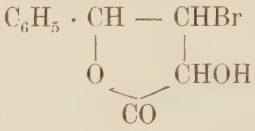
$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHOH \cdot COOH$

Zur Darstellung des Dibromids wurde wie folgt verfahren:

Die Säure wurde in Chloroform suspendiert und unter Kühlung langsam die berechnete Menge Brom in Chloroformlösung zugegeben. Jeder Tropfen wurde sofort entfärbt, und die Substanz ging allmählich in Lösung. Das Chloroform wurde im Vakuumexsikkator abgedunstet. Der zurückbleibende Kri-

stallbrei wurde in Chloroform gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Es wurde so ein weisses Pulver erhalten, welches bei 155° schmilzt, genau, wie Fittig angibt.

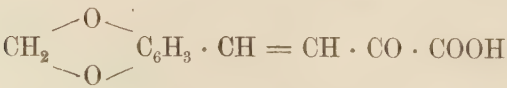
Darstellung des Monobromlaktons.



Das Dibromid wurde in Wasser suspendiert und kurze Zeit erwärmt. Es ging vollständig in Lösung, und beim Erkalten schieden sich farblose Nadeln aus, die, aus Wasser umkristallisiert, ebenfalls den von Fittig angegebenen Schmelzpunkt 138° zeigten.

Die Identität der durch Reduktion der Cinnamylameisensäure gewonnenen mit der Fittigschen Säure scheint damit hinreichend bewiesen.

Kondensation von Piperonal und Brenztraubensäure durch Natronlauge zu Dioxymethylencinnamylameisensäure.



Die bei der Darstellung der Cinnamylameisensäure erprobte Kondensationsmethode wurde nun auch auf andere aromatische Aldehyde anzuwenden versucht. Ich wählte dazu Piperonal.

In einem kleinen Erlenmeyerkolben wurden 7,5 g Piperonal und 4,4 g Brenztraubensäure zusammengegeben. Das Piperonal löst sich unter starker Abkühlung in der Brenztraubensäure. Zu dieser Lösung werden dann unter Kühlung

und gutem Umschütteln 3 g Natronhydrat in 30 ccm Wasser hinzugebracht, wobei eine Trübung auftritt und die Flüssigkeit sich gelb färbt. Nach ca. 5 Minuten zeigen sich wie bei der Cinnamylameisensäure schleimige Partikelchen in der Flüssigkeit, und an den Wänden beginnt sich eine kristallinische Abscheidung festzusetzen, die sich rasch durch den ganzen Inhalt des Kolbens ausbreitet und ihn zu einem festen Brei erstarren lässt. Die Abscheidung des Natriumsalzes wird durch Zugabe von Alkohol beschleunigt. Man saugt das gebildete Kondensationsprodukt an der Pumpe scharf ab und trocknet auf Tontellern. Auf dem Platinblech hinterlässt der Körper eine stark alkalische Asche, stellt somit das Natriumsalz einer Säure dar.

Das getrocknete gelbliche Salz wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei fällt ein tiefgelber schwammiger Niederschlag, der das ganze Gefäss erfüllt. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man orangegelb gefärbte mikrokristalline Nädelchen, welche beim Glühen auf dem Platinblech noch einen geringen Rückstand hinterlassen. Um die Säure aschefrei zu erhalten, wurde die Ausscheidung in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten lange gelb gefärbte Nadeln, welche bei 161° schmelzen unter vorheriger Rotfärbung.

Scholtz gibt für seine durch Kondensation von Piperonal und Brenztraubensäure mit Hilfe von Eisessig gewonnene Säure den Schmelzpunkt 148°—150° an.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

Die im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0.1668 gr gaben **0.3643** CO_2 **0.0581** H_2O

ber. für $C_{11}H_8O_5$	gef.
C = 60.00	59.56
H = 3.64	3.87

Der Körper stellt somit die Säure obiger Formel dar.

Aus dem Filtrat des Natriumsalzes wird durch Salzsäure nichts gefällt.

Der Körper ist in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich, in Wasser ziemlich schwer: die wässerige Lösung reagiert stark sauer.

Darstellung des Hydrazons der Dioxymethylencinnamylameisensäure.

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH = CH \cdot \underset{\underset{\underset{\underset{NHC_6H_5}{\cdot}}{N}}{\|}}{C} \cdot COOH$$

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurde das Hydrazon dargestellt. Ich versuchte zuerst, dasselbe aus der Lösung des Natriumsalzes mit Phenylhydrazin in überschüssiger Essigsäure auszufällen, konnte aber so kein aschefreies Produkt erhalten. Es wurde deshalb eine möglichst konzentrierte wässerige Lösung der reinen Säure hergestellt und dieselbe mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, wobei ein gelber Niederschlag fällt, der sich bald rot färbt. Derselbe wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das rohe Produkt kann mit Benzol ausgewaschen werden, worin es sehr schwer löslich ist. Es erscheint dann etwas heller. Hierauf wird in Chloroform gelöst, mit Ligroin ausgefällt und so ein rotgelbes Pulver erhalten, das bei 183°—184° schmilzt, während Scholtz für sein Hydrazon 155° angibt.

In Alkohol und Äther ist der Körper von mittlerer Löslichkeit.

Bei der Verbrennung ergaben sich folgende Werte:

0.1562 gaben 0.3765 CO_2 0.0672 H_2O

ber. für $C_{17}H_{14}O_4N_2$	gef.
C = 65.81	65.74
H = 4.51	4.78

Der Körper stellt somit das Hydrazon obiger Formel dar.

Reduktion der Dioxymethylencinnamylameisensäure.

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH = CH \cdot CHOH \cdot COOH$$

Zur Reduktion wurde eine möglichst konzentrierte Lösung des Natriumsalzes in einem Filtrierstutzen mit breitem Boden allmählich mit der doppelten bis dreifachen Menge des berechneten 3proz. Natriumamalgams versetzt unter gleichzeitigem Durchleiten eines Kohlensäurestroms. Das Ende der Reduktion konnte an der Entfärbung der Lösung erkannt werden. Zeigt die Lösung nur noch einen Stich ins Gelbliche, so gibt eine Probe beim Ansäuern mit Salzsäure den charakteristischen tiefgelben Niederschlag der Ketonsäure.

Nach der Beendigung der Reduktion wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Aus der dabei entstandenen milchigen Trübung scheidet sich bald ein kristallinischer farbloser Körper ab. Die Abscheidung wird durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab befördert.

Der in der Mutterlauge gelöste Rest wurde durch Extraktion mit Äther gewonnen.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Das erste Produkt wurde in Chloroform gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Die so gereinigte Substanz wird durch Umkristallisieren aus Wasser in weissen Blättchen erhalten, die sich beim Liegen gelblich färbten. Sie schmelzen bei 143°. Die wässerige Lösung reagiert sauer.

In Alkohol, Chloroform, Wasser ist die Säure leicht löslich, in Äther und Benzol ziemlich schwer, in Ligroin unlöslich.

Eine Lösung der Säure in Chloroform entfärbt Bromlösung. Das entstehende Dibromid ist aber so zersetzlich, dass es nicht isoliert werden konnte. Immerhin ist dadurch ein Beweis erbracht, dass die reduzierte Säure eine Doppelbindung enthält.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0.1174 gaben 0.2561 CO_2 0.0482 H_2O

ber. für $C_{11}H_{10}O_5$	gef.
C = 59.46	59.49
H = 4.50	4.56

Umlagerung der α-Hydroxysäure in die γ-Ketonsäure.

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Die Umlagerung in die γ-Ketonsäure wurde in der Weise vorgenommen, dass die Substanz, in 7 % Salzsäure suspendiert, 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurde. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung farblose Kristalle aus, die, aus Wasser umkristallisiert, Blättchen vom Schmelzpunkt 136° darstellten. Eine Mischprobe mit der α-Hydroxysäure ergab den Schmelzpunkt 123°. Die wässerige Lösung reagiert sauer.

Die γ-Ketonsäure ist in Alkohol in der Kälte, in Äther, Chloroform, Benzol beim Erwärmen leicht löslich, in Ligroin schwer.

Bei der Verbrennung ergaben sich folgende Werte:

0.1168 gaben 0.2527 CO_2 0.0479 H_2O

ber. für $C_{11}H_{10}O_5$	gef.
C = 59.46	59.00
H = 4.50	4.56

Die Säure stellt also die γ-Ketonsäure obiger Formel dar.

Weitere Reduktion der α-Hydroxysäure.

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Schliesslich versuchte ich noch, die α-Hydroxysäure weiter zu reduzieren. Ich versetzte zu diesem Zweck die wässerige Lösung der Säure allmählich unter Einleiten von Kohlensäure mit der doppelten Menge des berechneten 3proz. Na-Amalgams. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein farbloser Niederschlag, der, aus Wasser umkristallisiert, Blättchen vom Schmelzpunkt 117° darstellte. Die wässerige Lösung reagierte sauer. Durch die Lösung in Chloroform wurde Brom sofort entfärbt. Der

Körper stellt somit die Säure obiger Formel dar. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich, in Ligroin schwer.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0.1625 gaben 0.3825 CO_2 0.0727 H_2O

ber. für $C_{11}H_{10}O_4$	gef.
C = 64.08	64.19
H = 4.85	4.97

Zusammenfassung.

I. 1. In vorliegender Arbeit wurde Benzaldehyd mit Brenztraubensäure durch Kalilauge kondensiert und so die Cinnamylameisensäure, die durch salzsaure Kondensation als Öl erhalten wird, in schönen Kristallen und guter Ausbeute erhalten.

2. Durch Darstellung desselben Oxims aus öliger und fester Säure wurde die Frage der Isomerie der beiden Säuren verneinend entschieden.

3. Weiterhin wurde das Hydrazon dargestellt und durch das Dibromid die Doppelbindung nachgewiesen. Das Dibromid wurde in das Bromlakton verwandelt.

4. Die Ketonsäure wurde mit Na-Amalgam reduziert zu Phenyl-α-Oxyisokrotonsäure und diese in Benzoylpropionsäure umgelagert. Zum weiteren Vergleich mit der Fittigschen Säure wurde Dibromid und Bromlakton dargestellt.

II. 1. Nach derselben Methode wurde Piperonal mit Brenztraubensäure kondensiert und die so entstehende α-Ketonsäure durch das Hydrazon charakterisiert.

2. Die Ketonsäure wurde mit Natriumamalgam zur α-Hydroxysäure reduziert und diese in die γ-Ketonsäure umgelagert.

3. Durch weitere Reduktion wurde eine Säure von der Formel

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

erhalten.

Vita.

Ich, Alfred Stirm, bin geboren am 27. Dezember 1877 als Sohn des Ökonomierats Stirm in Stuttgart. Daselbst besuchte ich das humanistische Gymnasium, das ich im Sommer 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Hierauf studierte ich zuerst Philosophie, weiterhin Chemie, Physik und Mineralogie in München, Berlin und Strassburg, woselbst ich unter Leitung des Herrn Professor Dr. Erlenmeyer meine Dissertation ausarbeitete, mit der ich am 12. Dezember 1905 in Basel promovierte.